

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2564469号

(45) 発行日 平成 8 年 (1996) 12 月 18 日

(24) 登録日 平成 8 年 (1996) 9 月 19 日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 6 5 D 65/40			B 6 5 D 65/40	A
B 3 2 B 27/36			B 3 2 B 27/36	
// C 0 8 L 67/02	L P D		C 0 8 L 67/02	L P D

発明の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平 6-178605	(73) 特許権者	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号
(62) 分割の表示	特願昭 60-258620 の分割	(72) 発明者	倉辻 孝俊 愛媛県松山市北吉田町 77 番地 帝人株式会社 松山工場内
(22) 出願日	昭和 60 年 (1985) 11 月 20 日	(72) 発明者	広瀬 雅彦 愛媛県松山市北吉田町 77 番地 帝人株式会社 松山工場内
(65) 公開番号	特開平 7-215358	(72) 発明者	三田 利弘 愛媛県松山市北吉田町 77 番地 帝人株式会社 松山工場内
(43) 公開日	平成 7 年 (1995) 8 月 15 日	(74) 代理人	弁理士 前田 純博
		審査官	清淵 良一

(54) 【発明の名称】 ポリエステル包装材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエチレンテレフタレート成分と、炭素数 8 以下の脂肪族オキシカルボン酸を 5～60 モル% 共重合したポリエチレンイソフタレート成分とを多層構造に形成した耐ガス透過性の優れたポリエステル包装材料。

【請求項 2】 前記共重合ポリエチレンイソフタレート成分が、脂肪族オキシカルボン酸単位として、全ポリエステルの 3～25 モル% の量で存在する請求項 1 記載の包装材料。

【請求項 3】 前記共重合ポリエチレンイソフタレート成分が脂肪族オキシカルボン酸単位として全ポリエステルの 5～20 モル% の量で存在する請求項 2 記載の包装材料。

【請求項 4】 前記脂肪族オキシカルボン酸がグリコー

ル酸、ヒドロアクリル酸、4-オキシ酪酸、5-オキシ吉草酸、6-オキシカプロン酸、7-オキシエナンチン酸、8-オキシカプリル酸及びそれらの機能的誘導体から選ばれる請求項 1 記載の包装材料。

【請求項 5】 前記脂肪族オキシカルボン酸がグリコール酸である請求項 4 記載の包装材料。

【請求項 6】 前記脂肪族オキシカルボン酸の共重合割合が 10～50 モル% である請求項 1 記載の包装材料。

【請求項 7】 前記ポリエチレンテレフタレート成分の固有粘度が 0.5～1.5 である請求項 1 記載の包装材料。

【請求項 8】 前記ポリエチレンイソフタレート成分の固有粘度が 0.3～1.5 である請求項 1 記載の包装材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリエステル包装材料に関し、詳しくは耐ガス透過性に優れかつ層間剥離のない機械的強度、透明性等の物性の優れた多層構造を有するポリエステル包装材料に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートは、その優れた機械的性質、化学的性質から繊維、フィルム、工業用樹脂等に広く用いられているが、最近では更にボトル、カップ、トレイ等の用途にも用いられている。このような用途においては内容物保存の点から耐ガス透過性が要求されるが、ポリエチレンテレフタレートはポリエチレンの如きポリオレフィン樹脂に比べれば高い耐ガス透過性を有するものの、ガラス、アルミ等に較べれば必ずしも十分な耐ガス透過性を有するとはいえない。

【0003】そこで、ポリエチレンテレフタレートの耐ガス透過性を向上する方法が検討され、多くの提案がなされている。例えばポリエステルにポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン-酢酸ビニルケン化物、ポリエチレンイソフタレート等の耐ガス透過性素材をコーティングあるいは積層する方法（特開昭54-117565号公報、特開昭56-64839号公報、特開昭59-39547号公報、ヨーロッパ特許公開105825号公報）、ポリエステルに耐ガス透過性素材をブレンドする方法（特開昭57-10640号公報、ヨーロッパ特許公開105826号公報および特開昭59-196316号公報）、ポリエステル成形品の配向度を上げて耐ガス透過性を向上させる方法（特開昭56-151648号公報）などが提案されている。しかし、配向度を上げる方法では耐ガス透過性の向上に限界があり、また耐ガス透過性素材を用いる方法では使用後の回収再利用に問題がある。

【0004】特にポリ塩化ビニリデンやポリエチレン-酢酸ビニルケン化物をコーティング又は積層する方法にあつては、ポリエステルとは異なった樹脂を共に用いるため、ポリエステルとの接着性が悪く層間剥離を起したり、その結果容器の透明性が失われるばかりでなく回収の点からも不利である。

【0005】また、ポリエチレンイソフタレートをコーティング又は積層する方法にあつては、両層が同じポリエステル類であるため、このような欠点はないが、ポリエチレンイソフタレート自身に基づく樹脂としての固さのため積層してもろく、容器としての強度をもたせるためにはポリエチレンテレフタレートをそれ単独の場合と同じ位の肉厚にする必要があり、容器全体として重くなり軽量を特徴とする合成樹脂容器の長所が失われることとなってしまう。更に耐ガス透過性も充分ではない。

【0006】また、ポリグリコール酸を積層する方法（アメリカ特許第4,424,242号明細書）ではポリエチレンテレフタレートの成形条件では充分な機械的

強度を有する成形品を得ることが困難であり、耐ガス透過性も不充分である。

【0007】更に、ポリエチレンテレフタレートにかわる包装材料用ポリエステルとして炭素数4から12の脂肪族ジカルボン酸を共重合させたポリアルキレンイソフタレートが提案されている（アメリカ特許第4,403,090号明細書）が、このポリエステルはポリエチレンテレフタレート包装材料のガスバリアー性を改良するには満足するものではない。

【0008】

【発明の目的】本発明は、機械的強度、透明性等の物性に優れ、耐ガス透過性の優れたポリエステル包装材料を提供することを目的とする。

【0009】

【発明の構成】本発明は、ポリエチレンテレフタレート成分及び炭素数8以下の脂肪族オキシカルボン酸を5～60モル%共重合したポリエチレンイソフタレート成分を含む、耐ガス透過性の優れたポリエステル包装材料である。

【0010】本発明において「ポリエチレンテレフタレート」とはテレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルである。ポリエチレンテレフタレートは、その特性を損わない範囲で、他の酸成分およびグリコール成分が共重合されていてもよい。また、分子が実質的に線状である範囲内で、トリメリット酸、ペンタエリスリトール等の如き多官能化合物や安息香酸等の単官能化合物が共重合されていてもよい。

【0011】このポリエチレンテレフタレート成分は、通常のポリエチレンテレフタレートと全く同様にして製造される。食品包装材料として使用する場合には、重合触媒としては三酸化アンチモンよりも酸化ゲルマニウムの方が、安全衛生上好ましいが、ポリオレフィン等衛生協議会のポジティブリストに適合するものであれば何でもよい。

【0012】本発明のポリエチレンテレフタレート成分の固有粘度は機械的強度等の物性から高い方が好ましい。具体的には0.5以上1.5以下、さらに好ましくは0.6以上である。

【0013】本発明の包装材料に有用な「共重合ポリエチレンイソフタレート」は、エチレンイソフタレート単位を95～40モル%含有し、炭素数8以下の脂肪族オキシカルボン酸単位を5～60モル%含有する。ポリエチレンイソフタレートにかかる脂肪族オキシカルボン酸を共重合することにより、耐ガス透過性が顕著に改善されることが予期せず見出されたのである。

【0014】共重合割合が5モル%未満であると、イソフタル酸に基づくもろさが顕著になり、得られる包装材料の強度が不十分となることがある。一方、共重合割合が60モル%を超えると、成形時の熱安定性及び成形品

の物性、特に機械的強度が低下し、好ましくない。脂肪族オキシカルボン酸の共重合割合は、好ましくは10～50モル%である。

【0015】炭素数8以下の脂肪族オキシカルボン酸としては、グリコール酸、ヒドロアクリル酸（3-オキシプロピオン酸）、4-オキシ酪酸、5-オキシ吉草酸、6-オキシカプロン酸、7-オキシエナンチン酸、8-オキシカプリル酸が挙げられる。脂肪族オキシカルボン酸は、これらの機能的誘導体、例えば、低級アルキルエステル、分子内脱水して環状になったラクトン類（例えばβ-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン等）であってもよい。これらの化合物のうちでは、グリコール酸がもっとも好ましい。共重合ポリエチレンイソフタレート固有粘度は、好ましくは0.3以上1.5以下、さらに好ましくは0.4以上、特に0.45以上が好ましい。

【0016】当然のことながら、前述の共重合ポリエチレンイソフタレートは、その特性を損わない範囲で、他の共重合成分を含んでもよい。また、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリカルバリル酸等の多官能化合物、o-ベンゾイル安息香酸、ナフトエ酸等の単官能化合物が、ポリマーが実質的に線状とみなせる範囲内で結合されていてもよい。特に、多官能性化合物が、好ましくは0.1～0.5モル%の範囲の量で、共重合されている場合には、得られる成形品の耐クリープ性が改善されるので好ましい。

【0017】共重合ポリエチレンイソフタレートは、ポリエチレンテレフタレートと同じような方法で製造し得る。例えば、イソフタル酸、脂肪族系オキシカルボン酸及びエチレングリコールを用いてエステル化反応を行い、あるいはイソフタル酸の低級アルキルエステル（例えばジメチルエステル）、脂肪族系オキシカルボン酸の機能的誘導体（例えば低級アルキルエステル、ラクトン等）及びエチレングリコールを用いてエステル交換反応を行い、得られた反応生成物を更に重縮合せしめることによって製造できる。また脂肪族系オキシカルボン酸又はその機能的誘導体の添加を重縮合反応開始前に変更する以外は上記方法と同様に行って製造することもできる。その際、エステル化触媒、エステル交換触媒、重縮合触媒、熱安定剤等を使用することが好ましい。これらの触媒、安定剤等はポリエステル、特にポリエチレンイソフタレートの触媒、安定剤等として知られているものを用いることができる。また、必要に応じて他の添加剤、例えば着色剤、蛍光増白剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤等を使用してもよい。

【0018】熱安定剤としては燐化合物を用いるのが好ましく、この場合燐として50～150ミリモル%の量で用いるのがよい。また、抗酸化剤は、共重合ポリエチレンイソフタレートの重量に対して0.1～1重量%の

量で用いるのが好ましい。

【0019】本発明の包装材料は、前述のポリエチレンテレフタレート成分と共重合ポリエチレンイソフタレート成分とを多層構造に形成したものである。本発明のポリエステル包装材料においては、共重合ポリエチレンイソフタレート成分は、脂肪族オキシカルボン酸単位として、全ポリエステルの3～25モル%、特に5～20モル%になるような量で存在するのが好ましい。

【0020】本発明のポリエステル包装材料が多層構造に形成される場合、その層形成に特に限定はなく、層の数にも特に限定はないが、実際上は高々5層、好ましくは3層までの構成を有するものでよい。また、一般には、ポリエチレンテレフタレート成分を包装材料の最内層として形成するのが好ましく、3層構造とする場合には共重合ポリエチレンイソフタレート成分を中間層として形成するとよい。

【0021】本発明の包装材料としては、例えばボトル、コップ等、延伸を伴う成形方法により得られる容器が例示される。また、未延伸のシートを深絞り成形して得られる容器、パイプを有底化して延伸した容器であってもよい。更にシート又はそれを真空又は圧空成形したトレイ状のものも含む。これらの包装材料を得る方法としては、例えばボトルの場合、従来公知の押出吹込成形方法、あるいは2軸延伸吹込成形方法があるが、2軸延伸吹込成形方法が有利である。2軸延伸吹込成形方法の場合、膨張可能な幾何学的形状物、すなわち容器前駆成形体を延伸温度に加熱した後、吹込金型内で軸方向に移動する延伸ロッドと圧縮気体の吹込みによって延伸させるか、あるいは軸方向に移動するパイプ前駆成形体を延伸温度に加熱し、送り速度と引取速度の差で延伸後有底化し、圧縮気体の吹き込みにより周方向に延伸させてボトルの形に賦形することができる。

【0022】多層構造を有する容器前駆成形体は、例えば通常の射出成形機又は複数個の溶融射出装置を有する成形機により、内層から順次段階的に成形することにより、あるいは複数台の射出シリンダーを有する成形機を用い、単一の金型に1回型締め動作で、溶融したポリエチレンテレフタレート及び共重合ポリエチレンイソフタレートを、タイミングをずらして連続的かつ交互に、もしくはほぼ同時に射出することにより、先に射出したポリエチレンテレフタレートを内、外表層に、後から射出した共重合ポリエチレンイソフタレートを中間層に形成せしめることにより、あるいは多層押出成形機により形成した多層パイプの一端を有底化すること等によって得られる。

【0023】次に、容器前駆成形体あるいは多層パイプ前駆成形体の加熱は、通常ブロックヒーターや赤外線ヒーター等の通常発熱体を有する加熱オーブンで行うことができる。多層容器前駆成形体の場合の延伸温度はポリエチレンテレフタレート単体からなる容器前駆成形体

の延伸温度とほぼ同じである。

【0024】

【発明の効果】本発明のポリエステル包装材料は、耐ガス透過性に優れ、かつ、機械的強度、透明性等の物性にも優れている。また、多層構造を有する本発明のポリエステル包装材料は、更に、層間剥離がないという優れた特性を有する。

【0025】

【実施例】以下に実施例によって本発明を具体的に説明する。実施例の各特性値は下記方法によって測定したものである。

【0026】ポリマーの固有粘度 $[\eta]$ ：ポリマーの α -クロロフェノール溶液を35℃で測定した溶液粘度から算出した。

【0027】ボトル耐落下衝撃強度

ボトル内に水1000g及びクエン酸14gを充填した後ポリエチレン製袋内に秤量してある重炭酸ソーダ14gをボトル内のクエン酸水溶液と直接混合しない状態でボトル口部に挿入し、直ちに、アルミニウム製キャップで打栓した。打栓後ボトル内に挿入した重炭酸ソーダとクエン酸水溶液とが十分混り合うようボトルを振り混ぜることにより、 CO_2 を発生せしめて、 CO_2 を加圧溶解せしめた水溶液がボトル内に充填された状態とした。該 CO_2 充填ボトルを5℃に保ち24時間後にボトル底部を下向きとして1.5メートルの高さよりコンクリート床面に落下させた際のボトル破裂割合を調べた。

【0028】ボトルの耐炭酸ガス透過性

ボトルの耐落下強度測定法の場合と同様にして CO_2 4.0倍Volumeを H_2O 中に加圧溶解せしめた CO_2 充填ボトルを所定温度、所定湿度の雰囲気中で所定時間保持した後20℃の雰囲気に充填ボトルを移し、内容液温度が20℃である状態でボトル内 CO_2 圧力を測定して残存する CO_2 Volumeを測定した。

【0029】

但し CO_2 Volume = $V_{\text{CO}_2} / V_{\text{H}_2\text{O}}$

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ ：ボトル内 H_2O 液容積

V_{CO_2} ：ボトル内 H_2O 液相内に溶解する CO_2 の0℃、1気圧下でのガス体換算容積

【実施例1～4、比較例1】

ポリエステルA：ジメチルテレフタレート35部、エチレングリコール22.4部、テトラブチルチタネート0.002部を反応器に入れ、150～240℃に加熱

し、メタノール11.5部留出した時点で亜リン酸0.005部、二酸化ゲルマニウム0.0045部を添加、250～280℃に昇温、系を徐々に減圧に引いて、1mmHgで60分間反応させ、 $[\eta]$ 0.65のポリマーを得た。これを更に210℃で窒素気流中固相重合を行い、 $[\eta]$ 0.75のポリエチレンテレフタレートを得た。これをポリエステルAとする。

【0030】ポリエステルB：ジメチルイソフタレート17.5部、グリコール酸6.86部、エチレングリコール11.2部、テトラブチルチタネート0.002部を反応器に入れ、150～220℃に加熱し、メタノールと水を留去し、亜リン酸0.005部、二酸化ゲルマニウム0.0045部を添加、240～260℃に昇温、系を徐々に減圧に引いて、1mmHgで90分間反応させ、 $[\eta]$ 0.74のポリマーを得た。これをポリエステルBとする。

【0031】多層成形

シリンダー部が2本あり、一方が他方の内部に入る3層射出成形機において、ポリエステルA（160℃で5時間熱風乾燥）をシリンダー温度270～280℃、ポリエステルB（50℃で24時間真空乾燥）をシリンダー温度200～220℃で、ポリエステルBがポリエステルAの内部に入り、その量を射出量を調整することによって表1に示すような割合に変えて、金型温度10℃にて共射出し、ポリエステルAが内、外層、ポリエステルBが中間層となる3層構造で、胴部外径25～26mm、肉厚3.5mm、全長155mmの一端が有底化された円筒状ブリフォームを得た。

【0032】該ブリフォームを二軸延伸吹込成形機にて、ブリフォーム加熱温度100～130℃で吹込成形し、胴部外径82mm、全高280mm、胴部肉厚320～380 μm 、内容積1040～1050mlのボトルを得た。

【0033】かくして得られたポリエステル多層ボトルの耐落下衝撃強度及び耐炭酸ガス透過性を表1に示す。

【0034】比較のためポリエステルAのみからなる多層ボトルを成形し、このボトルの物性を併せて示す。

【0035】実施例3、4でボトル中オキシ酸量が増しているにも拘らず残存 CO_2 量が減っているのはクリープによるボトル容積増大があるためである。

【0036】

【表1】

	ポリエステルB 中オキシ酸 mol%	ボトル中 Bの重量割合 wt%	ボトル中 オキシ酸 mol%	ボトル物性		
				落下衝撃強度 破断率 %	耐ガス透過性、残存CO ₂ (Volume)	
					15℃×30%RH×120日	35℃×80%RH×120日
実施例1	50	20	10	0	3.70	3.45
" 2	"	10	5	0	3.60	3.40
" 3	"	30	15	5	3.60	3.40
" 4	"	40	20	10	3.55	3.30
" 5	17	30	5	5	3.55	3.35
" 6	30	"	9	5	3.65	3.40
" 7	50	30	15	0	3.60	3.40
" 8	"	"	"	0	3.60	3.40
" 9	"	"	"	5	3.65	3.50
比較例1	0	0	0	0	3.43	3.16

・落下衝撃強度は破断率10%以下を合格とする。

・耐炭酸ガス透過性は、15℃×30%RH×120日で3.55、
35℃×80%RH×120日で3.30以上を合格とする。

【0037】 [実施例5、6] 実施例3において、ポリエステルB中のグリコール酸割合を表1中実施例5、6のように変え、ボトル中ポリエステルBの割合を30重量%とした以外は実施例3と同様にして、二軸延伸多層ボトルを作った場合のボトル物性を表1に併せて示す。

【0038】 [実施例7～9] 実施例3において、ポリエステルBの製造で、エステル交換後に添加する亜リン酸の量を0.0148部(全酸成分に対して100mmol%)に変更したポリマーB(実施例7)及び更にペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ-*tert*-

ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]をポリマーBに対して0.2重量%添加したポリマーB(実施例8)及び反応当初に無水トリメリット酸0.069部(全酸成分に対して0.2mol%)を添加したポリマーB(実施例9)を用いる他は実施例3と同様にして夫々二軸配向多層ボトルを作った。このボトル物性を表1に示す。

【0039】 実施例7、8の場合はポリマーBの熱安定性が増したためにボトル衝撃強度が上っており、実施例9の場合にはクリープ性が改善されて残存CO₂量が多

くなっていることが判った。

【0040】 [実施例10～15、比較例2、3] 実施例1においてポリエステルBの製造でグリコール酸の代りに表2に示す各種オキシ酸を所定割合用いた他は実施例1と同様にして二軸延伸ボトルを作った。

【0041】 ボトル性能を表2に示す。

【0042】

【表2】

No.	ポリエステルB		ボトル中 Bの現層割合 wt%	ボトル中 オキシ酸 mol%	ボトル物性	
	オキシ酸	割合 mol%			落下衝撃強度 破断率 %	残存CO ₂ (Volume) 35℃×80%RH×120 日
実施例10	3-オキシプロピオン酸	50	20	10	0	3.40
" 11	4-オキシ酸	"	"	"	0	3.40
" 12	5-オキシ吉草酸	"	"	"	0	3.35
" 13	6-オキシカプロ酸	"	"	"	5	3.35
" 14	7-オキシエナンチン酸	"	"	"	5	3.30
" 15	8-オキシカブチル酸	"	"	"	5	3.30
比較例2	p-オキシ安息香酸	"	"	"	5	3.20
" 3	p-ヒドロキシエトキシ安息香酸	"	"	"	5	3.18

芳香族オキシ酸は効果が少ないことがわかる。